



PCT/FR 2004/002621

REC'D 28 DEC 2004

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 01 SEP. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE  
PRIORITÉ**

**PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA RÈGLE  
17.1. a) OU b)**

**BEST AVAILABLE COPY**

**INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE**

**SIEGE**  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITE

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08  
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: DATE DE DÉPÔT:	Jean LEHU BREVATOME 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: B14439.LP DD2599	

<b>1 NATURE DE LA DEMANDE</b>			
Demande de brevet			
<b>2 TITRE DE L'INVENTION</b>			
		COUCHE ET PROCEDE DE PROTECTION DE MICROBATTERIES PAR UNE BICOUCHE CERAMIQUE-METAL.	
<b>3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE</b>		Pays ou organisation	Date N°
<b>4-1 DEMANDEUR</b>			
Nom	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE		
Rue	31-33, rue de la Fédération		
Code postal et ville	75752 PARIS 15ème		
Pays	France		
Nationalité	France		
Forme juridique	Etablissement Public de Caractère Scientifique, technique et Ind		
<b>5A MANDATAIRE</b>			
Nom	LEHU		
Prénom	Jean		
Qualité	Liste spéciale: 422-5 S/002, Pouvoir général: 7068		
Cabinet ou Société	BREVATOME		
Rue	3, rue du Docteur Lancereaux		
Code postal et ville	75008 PARIS		
N° de téléphone	01 53 83 94 00		
N° de télécopie	01 45 63 83 33		
Courrier électronique	brevets.patents@brevalex.com		
<b>6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS</b>		Fichier électronique	Pages Détails
Texte du brevet		textebrevet.pdf	17 D 12, R 4, AB 1
Dessins		dessins.pdf	1 page 1, figures 1, Abrégé: page 1, Fig.1
Pouvoir général			

<b>7 MODE DE PAIEMENT</b>					
Mode de paiement		Prélèvement du compte courant			
Numéro du compte client		024			
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>					
Établissement immédiat					
<b>9 REDEVANCES JOINTES</b>		Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt		EURO	0.00	1.00	0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)		EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème		EURO	15.00	16.00	240.00
Total à acquitter		EURO			560.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**Signé par**

Signataire: FR, Brevatome, J.Lehu

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

**Fonction**

Mandataire agréé (Mandataire 1)



## BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

### Réception électronique d'une soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet : X

Demande de CU :

<b>DATE DE RECEPTION</b>	16 octobre 2003	
<b>TYPE DE DEPOT</b>	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	Dépôt en ligne: X
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI</b>	0350690	Dépôt sur support CD:
<b>Vos références pour ce dossier</b>	B14439.LP DD2599	

#### DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Nombre de demandeur(s)	1
Pays	FR

#### TITRE DE L'INVENTION

COUCHE ET PROCEDE DE PROTECTION DE MICROBATTERIES PAR UNE BICOUCHE CERAMIQUE-METAL.

#### DOCUMENTS ENVOYES

package-data.xml	Requetefr.PDF	fee-sheet.xml
Design.PDF	ValidLog.PDF	textebrevet.pdf
FR-office-specific-info.xml	application-body.xml	request.xml
dessins.pdf	indication-bio-deposit.xml	

#### EFFECTUE PAR

Effectué par:	J.Lehu
Date et heure de réception électronique:	16 octobre 2003 13:50:39
Empreinte officielle du dépôt	2D:11:17:99:90:9E:9D:00:12:4C:9C:F6:19:DC:08:B0:EB:62:DA:4E

/ INPI PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL  
INSTITUT 26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
NATIONAL DE 75800 PARIS cedex 08  
LA PROPRIÉTÉ Téléphone : 01 53 04 53 04  
INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 59 30

**COUCHE ET PROCEDE DE PROTECTION DE MICROBATTERIES PAR  
UNE BICOUCHE CERAMIQUE-METAL**

**DESCRIPTION**

5 **DOMAINE TECHNIQUE**

L'invention se rapporte de manière générale aux systèmes de stockage d'énergie.

L'invention se rapporte plus particulièrement à la protection de ces systèmes vis-à-vis de l'air, notamment pour des systèmes déposés sur un substrat.

**ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE**

Les « systèmes de stockage d'énergie » sont très souvent miniaturisés. Ils comprennent entre autres les microbatteries et les micro-supercapacités, c'est-à-dire des systèmes obtenus par dépôt de matériaux sur un substrat. Ces matériaux sont, la plupart du temps, réactifs à l'air et/ou à ses composés (oxygène, azote, humidité).

20 Le terme microbatterie inclut aussi bien les systèmes électrochimiques comprenant du lithium et ses composés comme les verres à base de lithium, que les systèmes électrochimiques comprenant des métaux alcalins tels que le sodium et le potassium, ou encore  
25 des alcalino-terreux tels que le béryllium ou le magnésium. Le terme micro-supercapacité regroupe en particulier les systèmes de stockage dont les électrodes peuvent être à base de carbone ou d'oxydes

de métal tels que les oxydes de ruthénium, d'iridium, de tantale, de manganèse.

Par commodité et dans la suite de la description, le terme MICROBATTERIE sera utilisé  
5 indifféremment pour désigner tout système de stockage d'énergie précédemment décrit, mais il est entendu que son usage ne doit pas être interprété à titre restreint.

Les microbatteries sont la plupart du temps  
10 obtenues en couches minces sur substrat rigide en silicium, en céramique ou en verre, ou sur substrat souple en polymère tel que le kapton ou le polymère benzocyclobutène. Elles peuvent également être associées à des circuits intégrés.

15 Les microbatteries comprennent des éléments réactifs ; l'anode notamment est très souvent constituée de lithium. Le lithium métallique réagit rapidement à l'exposition aux éléments atmosphériques tels que l'oxygène, l'azote, le gaz carbonique et la  
20 vapeur d'eau. Pour assurer une bonne tenue des systèmes et permettre un fonctionnement durable, on assure donc une protection contre l'air. Les autres composants d'une microbatterie, ainsi les films cathodiques ou l'électrolyte, même s'ils sont normalement moins  
25 réactifs que l'anode, tirent également bénéfice d'une protection contre l'air.

Afin de protéger les différents éléments contre l'air et ses composés, il a été proposé d'encapsuler les microbatteries, c'est-à-dire de les  
30 revêtir d'une couche de matériau isolant les différents constituants de l'air ambiant. Différents matériaux ont

été proposés pour réaliser cette encapsulation : le document US-A-5 561 004 suggère ainsi l'utilisation de polymères dont notamment le parylène, l'utilisation de fer, aluminium, titane, nickel, vanadium, manganèse ou chrome, ou encore l'utilisation de LiPON®, c'est-à-dire un oxynitride de phosphore et lithium sur électrode en lithium. Ces solutions ne sont pas optimales : par exemple, les polymères ne sont pas imperméables à l'air ou la vapeur d'eau, en raison notamment de leur porosité. Par ailleurs, d'autres céramiques ont été proposées que le LiPON®, par exemple dans le document WO02/47187, mais les céramiques sont fragiles et ne supportent pas de sollicitations mécaniques.

Or, au cours du temps, le fonctionnement de la microbatterie implique notamment des variations de température des éléments, et donc également de toute couche protectrice de ces éléments. Ces variations entraînent d'importantes sollicitations thermomécaniques de ces éléments et de leur couche de protection.

Des améliorations des couches de protection existantes sont donc nécessaires, notamment en ce qui concerne leur résistance.

#### EXPOSÉ DE L'INVENTION

L'invention se propose de pallier les inconvénients occasionnés par les couches de revêtement existantes.

Sous l'un de ses aspects, l'invention concerne une couche de protection pour une microbatterie constituée d'un matériau, métal ou

alliage de métal, suffisamment mou et/ou souple pour absorber des déformations importantes sans faire apparaître de fissures. L'apparition de fissures dans une couche de revêtement est en effet préjudiciable au  
5 fonctionnement d'un appareil sensible à l'air.

Il est par ailleurs souhaitable que la couche de protection elle-même soit peu réactive avec l'air, et/ou peu réactive chimiquement avec les constituants de l'élément à protéger, et en particulier  
10 avec le lithium dans le cadre des microbatteries. Il est préférable également qu'elle possède aussi une bonne compatibilité mécanique avec les constituants de l'élément à protéger, et notamment une bonne adhérence.

En particulier, le matériau de la couche  
15 est sélectionné pour avoir une bonne résistance thermomécanique.

Selon l'un des aspects de l'invention, le matériau est choisi parmi les matériaux rigides ayant un faible coefficient de dilatation. Avantageusement,  
20 le coefficient de dilatation est inférieur à  $6.10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$  : lors des variations de températures inhérentes au fonctionnement d'une microbatterie par exemple, le matériau reste identique à lui-même, sans réagir aux contraintes engendrées lors des sollicitations  
25 thermomécaniques.

La couche de protection peut être constituée d'un métal pur, ou d'un alliage nitruré qui associe à sa résistance thermomécanique une protection renforcée contre l'oxydation. Il est également possible  
30 d'opter pour une combinaison de ces matériaux, telle



que par exemple une couche de métal combinée à une couche de son alliage nitruré.

Sous une autre forme de réalisation préférée, le matériau est choisi ayant un comportement  
5 très ductile, c'est-à-dire qu'il se déforme plastiquement lors des sollicitations thermomécaniques sans s'endommager. Avantageusement, leur dureté Vickers est inférieure à 50, de préférence à 40, ce qui implique une très faible limite d'élasticité.

10 Afin entre autres d'assurer une isolation électrique de la couche de protection, par exemple si des électrodes constituant une microbatterie sont recouvertes par cette couche, avantageusement, la couche protectrice selon l'invention est associée à une  
15 couche d'isolant. Cette couche d'isolant peut assurer en outre une première barrière vis-à-vis de l'air.

De façon préférée, la couche de protection est appliquée sur une microbatterie, objet de cette invention. Avantageusement, dans le cas d'une bicouche,  
20 la couche d'isolant est localisée du côté des éléments de la microbatterie, la couche contenant le métal étant extérieure. Le mode de réalisation préféré concerne une microbatterie totalement encapsulée dans cette couche.

L'invention concerne également un procédé  
25 de protection contre l'air et/ou ses constituants comportant le revêtement par une couche de protection en métal et/ou en alliage métallique capable d'absorber des déformations thermomécaniques telle que décrite ci-dessus. En particulier sont utilisés W et/ou Ta et/ou  
30 Mo et/ou Zr et/ou Pd et/ou Pt et/ou Au et/ou  $WN_x$  et/ou  $TaN_x$  et/ou  $MoN_x$  et/ou  $ZrN_x$  et/ou  $TiN_x$  et/ou  $AlN_x$  ( $x < 1$ ).

De façon préférée, le procédé comporte le revêtement par une couche d'isolant avant le revêtement par la couche contenant le métal.

5 Il est possible de procéder avant le revêtement définitif à une encapsulation préliminaire, qui peut être gardée ou éliminée, par exemple par plasma d'argon.

Avantageusement, les différents revêtements sont effectués par dépôt physique en phase vapeur, évaporation, vaporisation ou pulvérisation, afin de  
10 contrôler au maximum les paramètres du revêtement.

#### **BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS**

La figure est une représentation schématique des différents constituants d'une  
15 microbatterie comportant une couche d'encapsulation selon l'invention.

#### **EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**

Une microbatterie (10) comprend le substrat (1), les collecteurs cathode (2a) et anode (2b), la  
20 cathode (3), l'électrolyte (4), l'anode (5). Afin de permettre la connexion extérieure des électrodes (8a, 8b), une ouverture d'encapsulation est réalisée sur les collecteurs cathode (2a) et anode (2b). Dans une autre variante, la connexion de la microbatterie à un circuit  
25 intégré ou à un substrat de redistribution est réalisée directement sur ce dernier et la connexion est réalisée directement sur les plots de connexion d'un ASIC situés sous la microbatterie, ou par l'intermédiaire de

passages (« vias ») à travers l'ASIC situés sous la microbatterie.

La microbatterie (10) en tant que telle est réalisée par des techniques connues. Elle est dans le cadre de l'exemple de réalisation de cette invention par ailleurs protégée par les couches d'encapsulation céramique (6) et métallique (7).

Les électrodes (3, 5), notamment lorsqu'elles sont au lithium, sont en effet très réactives à l'air. Il est donc souhaitable de les recouvrir d'une couche protectrice. Cependant, les autres éléments (2, 4) peuvent également réagir avec l'air et il est avantageux d'encapsuler totalement la microbatterie dans la bicouche (6, 7).

La protection des éléments constitutifs de la microbatterie vis-à-vis de l'air est assurée principalement par une couche métallique étanche (7), les métaux ayant une plus faible perméabilité à l'air que les céramiques et polymères. Pour ne pas endommager la microbatterie, la couche d'encapsulation selon l'invention reste intacte et couvrante, exempte de fissures.

Or lors de son fonctionnement, une microbatterie subit des variations de température induisant des sollicitations thermomécaniques importantes. Afin de réduire les contraintes engendrées lors des sollicitations thermomécaniques, et de garder ces contraintes à un niveau suffisamment faible pour ne pas engendrer de détériorations, le matériau est suffisamment souple pour absorber les déformations résultantes.

On peut donc soit utiliser un matériau rigide ayant un faible coefficient de dilatation, soit utiliser un matériau ayant un comportement très ductile lui permettant de se déformer plastiquement sans s'endommager.

Ainsi, la couche de protection (7) est constituée soit d'un métal pur, soit d'un alliage, choisis parmi les éléments ou composés suivants : W, Ta, Mo, Zr, Pd, Pt, Au,  $WN_x$ ,  $TaN_x$ ,  $MoN_x$ ,  $ZrN_x$ ,  $TiN_x$ ,  $AlN_x$ , ( $x < 1$ ). Elle peut également être constituée d'une multicouche de ces métaux et/ou alliages.

Les métaux ont été choisis car ce sont soit des matériaux réfractaires à faible coefficient de dilatation (W, Ta, Mo, Zr), inférieur à  $6.10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , soit des matériaux fortement ductiles (Pd, Pt, Au) qui possèdent une très faible limite d'élasticité (dureté Vickers inférieure à 50, de préférence inférieure à 40).

Ces deux catégories de métaux offrent par ailleurs un avantage supplémentaire en ce qu'ils sont peu réactifs à l'air et ses composants. Les premiers (W, Ta, Mo, Zr) sont très résistants à l'oxydation et les seconds (Pd, Pt, Au) sont même qualifiés d'inoxydables.

D'autres matériaux ont également un faible coefficient de dilatation associé à une protection renforcée contre l'oxydation ; il s'agit des alliages nitrurés  $WN_x$ ,  $TaN_x$ ,  $TiN_x$ ,  $AlN_x$ ,  $ZrN_x$ , et  $MoN_x$  ( $x < 1$ ).

Il est naturellement possible de procéder à une couche métallique hétérogène ou une multicouche, en

ce que par exemple un métal et un nitrure de métal sont utilisés pour le revêtement.

Afin d'assurer une isolation électrique des électrodes de la microbatterie, une première couche de revêtement isolant électrique (6) est appliquée en contact direct avec la microbatterie et son substrat. Cette couche est également stable chimiquement et compatible mécaniquement avec la microbatterie. Par ailleurs, cette couche peut en assurer une première barrière vis-à-vis de l'air. Dans le cadre de l'invention, cette couche (6) sera notamment choisie parmi :

- a) un oxyde dont l'oxyde est plus stable que l'oxyde de lithium : à savoir les oxydes de Mg, Ca, Be, Ce et La ;
- b) un oxyde « simple » :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ;
- c) un sulfure : le sulfure de zinc :  $\text{ZnS}$  ;
- d) un nitrure « simple » :  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , BN ;
- e) un carbure :  $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ , WC.

L'encapsulation (6, 7) ainsi réalisée est notamment étanche à  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ . Elle est compatible chimiquement et mécaniquement avec les éléments (2-5) constitutifs de la microbatterie et son substrat (1). Elle isole électriquement cathode et anode. Par ailleurs, elle possède pour autre avantage le fait qu'elle peut être réalisée à basse température ( $< 150^\circ\text{C}$ ), et avec des procédés compatibles avec la micro-électronique.

L'un des modes de réalisation d'une encapsulation selon l'invention va maintenant être décrit.

Les microbatteries en tant que telles sont  
5 réalisées de manière classique dans un équipement, consistant en une succession de bâtis, permettant le dépôt successif des différents matériaux constituant la microbatterie. Le transfert entre chaque bâti est réalisé via une enceinte hermétique sous protection  
10 d'argon asséché permettant de limiter l'exposition à l'air. Pour le revêtement, on pourra soit intégrer à ce dispositif existant un bâti supplémentaire nécessaire à l'encapsulation, soit réaliser sur les microbatteries une couche de pré-encapsulation provisoire *in situ*,  
15 dans l'équipement spécifique de fabrication des microbatteries, permettant le transfert du dispositif de réalisation aux différents bâtis d'encapsulation. Cette couche de pré-encapsulation provisoire très fine pourra être réalisée par exemple par dépôt chimique en  
20 phase vapeur à partir d'un précurseur de type HMDSO (Hexamethyldisiloxane). On pourra également utiliser un polymère déposé par centrifugation ou un film mince laminé...

Une fois la microbatterie réalisée sur le  
25 substrat et pré-encapsulée, elle est transférée dans un bâti de dépôt pour le dépôt de la première couche de céramique isolante électriquement. Il est clair que, tout comme pour la réalisation de la microbatterie elle-même, il est possible de traiter en parallèle  
30 plusieurs microbatteries pour le revêtement, en les transférant toutes dans le bâti de dépôt.

Selon la céramique à déposer, le type de bâti de pulvérisation sera de type radiofréquence ou pulvérisation par faisceau d'ions (IBS) ou tout autre équipement adéquat. En effet, il est possible  
 5 d'utiliser une technique PVD (dépôt physique en phase vapeur) et de préférence une technique telle l'IBS qui permet des températures de dépôt très basses (jusqu'à moins de 100°C). La couche de pré-encapsulation provisoire pourra être éliminée par une première étape  
 10 de plasma d'argon ou laissée telle quelle si elle ne nuit pas à l'adhérence de la couche céramique. Le dépôt de céramique est réalisé à l'épaisseur désirée, comprise de préférence entre 25 nm et 10000 nm, voire inférieure à 5000 nm ; la vitesse de dépôt de couches  
 15 céramiques est de l'ordre de 200 nm/heure.

Un deuxième dépôt métallique est ensuite réalisé de la même manière par une technique PVD ou par évaporation. Cette étape a habituellement lieu dans un  
 20 bâti de pulvérisation pour les métaux est généralement différente, de type magnétron ou courant direct. Dans le cas de dépôts de composés de type  $WN_x$ ,  $TiN_x$ ,  $ZrN_x$ ,  $MoN_x$  ou  $AlN_x$ , de l'azote est par ailleurs introduit dans le bâti de dépôt pour la réalisation d'un dépôt  
 25 par pulvérisation réactive. La vitesse de dépôt des couches métalliques est de l'ordre de 2  $\mu m$ /heure ; l'épaisseur est comprise en général entre 50 nm et 10000 nm.

Pour les exemples suivants, l'étanchéité  
 30 des couches a été testée en plaçant les microbatteries

encapsulées dans une atmosphère fortement oxydante en température (85°C/85% d'humidité relative).

- dépôt ZnS (100 nm) + W (100 nm)
- dépôt MgO (100 nm) + Ta (100 nm)
- 5 - dépôt SiO<sub>2</sub> (100 nm) + W (100 nm) + WN<sub>x</sub> (100 nm)
- dépôt SiO<sub>2</sub> (100 nm) + AlN<sub>x</sub> (100 nm)
- dépôt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100 nm) + W (100 nm)

Aucune détérioration des caractéristiques des microbatteries après un séjour de 200 h n'a été observée.

Enfin, la microbatterie ainsi protégée peut, selon les types d'application, être encapsulée et interconnectée par diverses techniques connues au sein de systèmes (connus par exemple sous le terme anglo-saxon de « packaging »), permettant son utilisation ultérieure.



# REVENDEICATIONS

1. Dispositif de stockage d'énergie (10) comprenant au moins une anode (5), un diélectrique (4) et une cathode (3), dont les éléments (2, 3, 4, 5) sont recouverts en partie au moins d'une couche de protection (7) constituée d'un métal ou alliage métallique ayant une résistance thermomécanique suffisante pour absorber des déformations thermomécaniques sans faire apparaître de fissures.

2. Dispositif selon la revendication 1 dont le métal ou l'alliage métallique ont un coefficient de dilatation inférieur à  $6.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ .

3. Dispositif selon la revendication 2 constituée d'un métal choisi parmi le groupe : W, Ta, Mo, Zr.

4. Dispositif selon la revendication 2 constituée d'un alliage nitruré choisi parmi le groupe :  $\text{WN}_x$ ,  $\text{TaN}_x$ ,  $\text{MoN}_x$ ,  $\text{ZrN}_x$ ,  $\text{TiN}_x$ ,  $\text{AlN}_x$ , avec  $x < 1$ .

5. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 4 comprenant au moins une autre couche de protection (7) constituée d'un métal ou alliage métallique ayant une résistance thermomécanique suffisante pour absorber des déformations thermomécaniques sans faire apparaître de fissures.

6. Dispositif selon la revendication 1 ou 5 dont la ou l'autre couche de protection (7) est constituée d'un métal possédant une dureté Vickers inférieure à 50.

7. Dispositif selon la revendication 6 dont le métal est choisi parmi le groupe : Pd, Pt, Au.

8. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 7 comprenant en outre une couche d'isolant électrique (6).

5 9. Dispositif selon la revendication 8 dont la couche d'isolant (6) est située entre les éléments (2, 3, 4, 5) du dispositif et la ou les couches (7) de protection métalliques.

10 10. Dispositif selon la revendication 8 ou 9 dont la couche d'isolant (6) est un oxyde

11. Dispositif selon la revendication 10 dont l'oxyde est choisi parmi les oxydes de Mg, Ca, Be, Ce, Si, Al, Ta et La.

12. Dispositif selon la revendication 8 ou 9 dont la couche d'isolant est un sulfure, comme ZnS.

15 13. Dispositif selon la revendication 8 ou 9 dont la couche d'isolant est un nitrure.

14. Dispositif selon la revendication 13 dont le nitrure est choisi parmi  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et BN.

20 15. Dispositif selon la revendication 8 ou 9 dont la couche d'isolant est un carbure.

16. Dispositif selon la revendication 15 dont le carbure est choisi parmi SiC,  $\text{B}_4\text{C}$ , WC.

25 17. Dispositif selon l'une des revendications précédentes dont les éléments (2, 3, 4, 5) sont encapsulés dans la ou les couches de protection (6, 7).

30 18. Procédé de protection d'un dispositif de stockage d'énergie comprenant le revêtement d'une partie au moins du dispositif par une couche de protection (7) constituée d'un métal ou alliage métallique ayant une résistance thermomécanique

suffisante pour absorber des déformations thermomécaniques sans faire apparaître de fissures.

19. Procédé selon la revendication 18 dont le métal possède une dureté Vickers inférieure à 50, ou  
5 le métal ou l'alliage métallique ont un coefficient de dilatation inférieur à  $6.10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ .

20. Procédé selon la revendication 18 ou 19 où le revêtement est effectué par dépôt physique en phase vapeur ou évaporation.

10 21. Procédé selon l'une des revendications 18 à 20 comprenant préliminairement au revêtement par la couche métallique l'étape de revêtement par une couche d'isolant électrique.

15 22. Procédé selon la revendication 21 dont la couche isolante est une céramique choisie parmi  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et les oxydes de  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$  ou  $\text{Ta}$ .

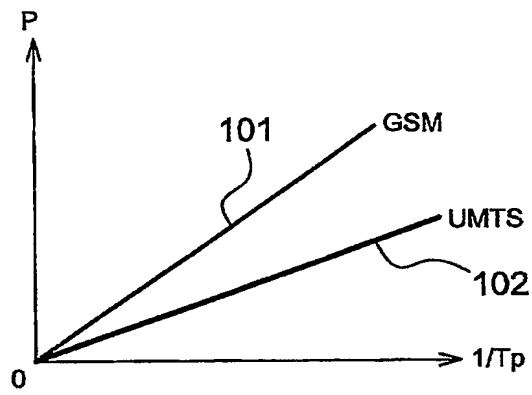
20 23. Procédé selon l'une des revendications 21 ou 22 dont le revêtement par une couche isolante se fait par dépôt physique en phase vapeur, pulvérisation radiofréquence ou pulvérisation par faisceau d'ions.

24. Procédé selon l'une des revendications 21 à 23 comprenant préliminairement au revêtement par la couche isolante une étape de pré-encapsulation.

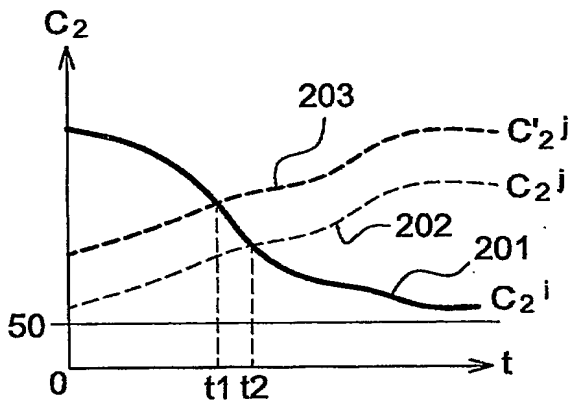
25 25. Procédé selon la revendication 24 comprenant l'élimination de la couche de pré-encapsulation avant le revêtement par la couche isolante.

30 26. Procédé de protection d'une microbatterie comprenant l'encapsulation de la

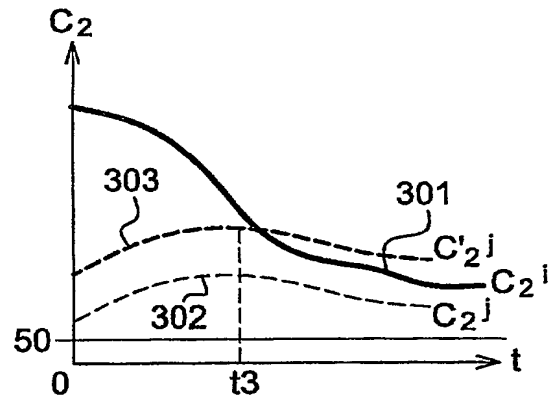
microbatterie par l'un des procédés selon l'une des revendications 18 à 25.



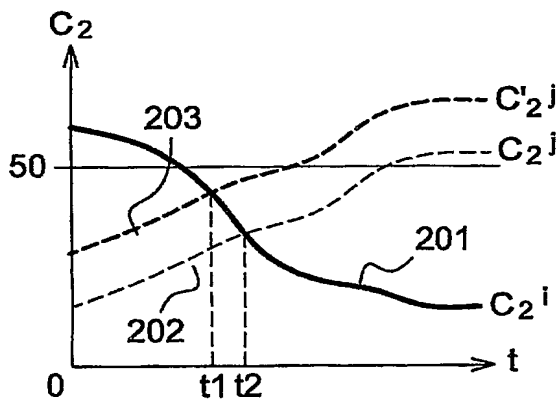
**Fig. 1**



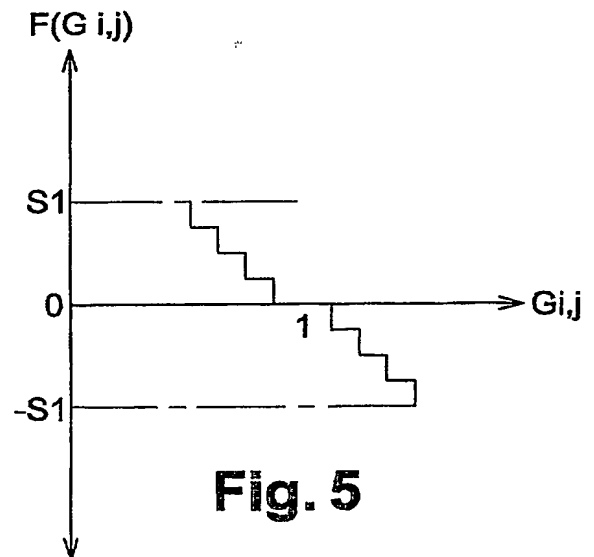
**Fig. 2**



**Fig. 3**



**Fig. 4**



**Fig. 5**

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		B 14439.3/LP
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		03.50690 DU 16.10.2003
<b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>		
COUCHE ET PROCEDE DE PROTECTION DE MICROBATTERIES PAR UNE BICOUCHE CERAMIQUE-METAL.		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>		
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31-33, rue de la Fédération 75752 PARIS 15ème FRANCE		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b>	Nom	GASSE
	Prénoms	Adrien
Adresse	Rue	31 rue Pascal
	Code postal et ville	3 8 1 0 0 GRENOBLE
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b>	Nom	BRUNET-MANQUAT
	Prénoms	Catherine
Adresse	Rue	6 rue de la Gare
	Code postal et ville	3 8 6 1 0 GIERES
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b>	Nom	ANDRE
	Prénoms	Bernard
Adresse	Rue	31 rue Nicolas Chorier
	Code postal et ville	3 8 0 0 0 GRENOBLE
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) PARIS LE 9 DECEMBRE 2003 J. LEHU		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**